

第二章 文獻回顧

2-1 PEM 燃料電池簡介

PEMFC 質子交換膜燃料電池 (proton exchange membrane fuel cell)，或稱高分子電解質燃料電池 (polymer electrolyte fuel cell, PEFC)。所用反應氣體為氫氣和氧氣，電池反應如下。

陽極半反應： $\frac{1}{2}H_2 \rightarrow H^+ + e^-$

陰極半反應： $\frac{1}{4}O_2 + e^- + H^+ \rightarrow \frac{1}{2}H_2O$

全反應： $\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{4}O_2 \rightarrow \frac{1}{2}H_2O$

陽極半反應產生的質子經由質子交換膜到達陰極參與半反應，電子則由外部電路傳出進行利用，再由外部電路傳回陰極參與半反應。反應示意圖如下：

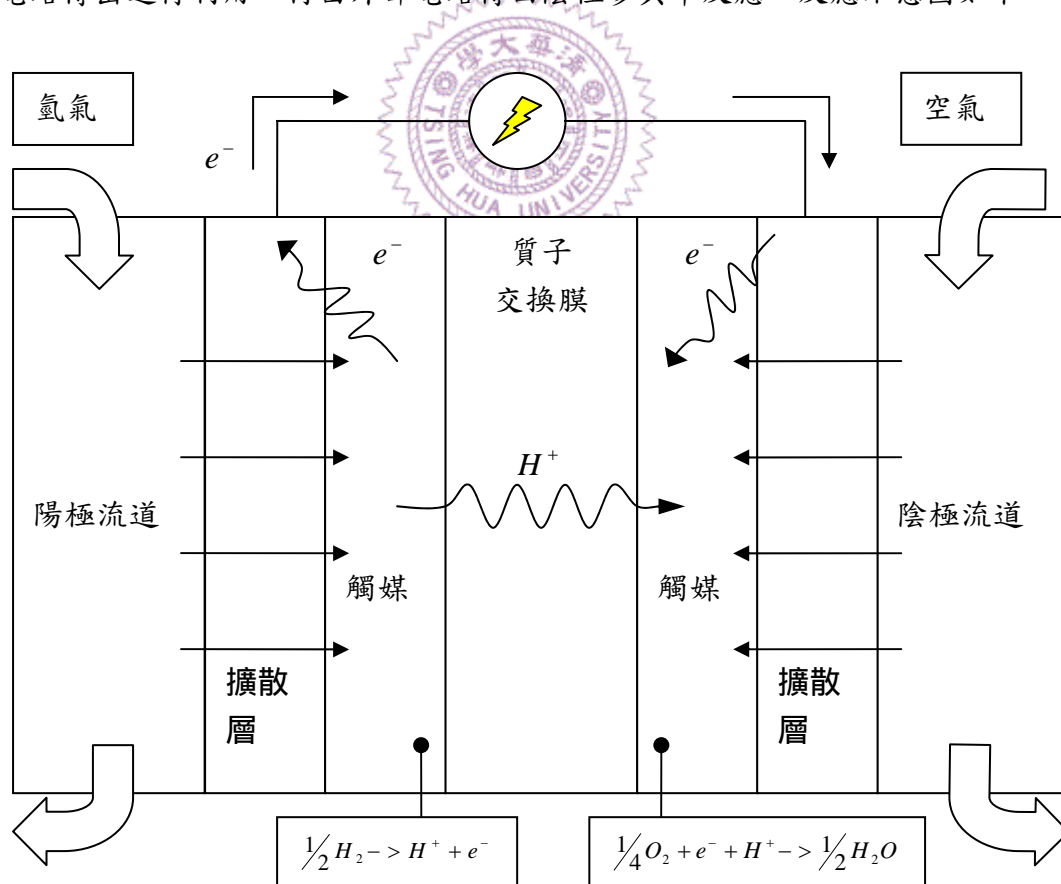


圖 2.1 質子交換膜燃料電池操作示意圖

2-1-1 燃料電池各組件

質子交換膜：為在陰極和陽極中間不導電的高分子薄膜，目前普遍使用的是杜邦(Dupont)公司所開發的 Nafion 高分子材料，主要化學成分為聚全氟磺酸膜，利用長鏈上的親水基磺酸根 ($-SO_3^-$) 與水分子化合，陽極反應的質子利用質子交換膜內的水分子產生電滲透 (electro-osmosis) 移動到陰極產生陰極反應，因此質子交換膜內所含的水分子在整個電池效率上佔有相當重要的地位。除 Nafion 外，其他質子交換膜尚有日本 Asahichemical 的 Aciplex-s 膜 ($120\mu m$)，美國 Dowchemical 的 Dow 膜 ($125\mu m$)，W.L. Gore Associates 的 micro-reinforced membrane (GORE-SELLECT) ($20\mu m$)。

觸媒層：陰極和陽極氣體產生電化學反應的區域在質子交換膜兩旁的觸媒層中，為一多孔材質白金碳載體。白金是一種貴金屬，對於催化陰極和陽極半反應有著很好的催化作用，但是缺點在於會受一氧化碳的影響（毒化，poison）而失去催化的能力，現今多採用 Pt-Ru 合金顆粒當催化劑，可以大量的減低一氧化碳毒化的情況。

氣體擴散層：在觸媒層外部覆蓋一氣體擴散層 (gas diffusing layer, GDL)，氣體擴散層是一多孔材質的碳纖維，功能是降低反應氣體的速度使之傳播到觸媒層進行反應，並且保護觸媒層不被進氣氣體所侵蝕損壞。且為使電化學反應產生的電流傳導到雙極板上，氣體擴散層還具有傳導電流的能力。

雙極板：雙極板 (Bipolar plate) 是利用於複數電池所組成的電池堆中，用來分隔兩個電池之間的不透氣板，材質多為經過表面處理過後的金屬板、或是石墨板、碳板。因為雙極板表面會有作為流道的溝槽以及傳導電池間的電流，又稱流場板或集電板，有些雙極板上面有著散熱用的散熱流道來增進電池發電中的散熱作用。

膜電極組：(membrane-electrode assembly, MEA) 為質子交換膜、陰極和陽極觸媒層、陰極和陽極的氣體擴散層所組合的統稱。有些膜電極組的組合只有質子交換膜和觸媒層所組成的三層膜電極組。

2-1-2 PEMFC 水管理與熱移除

由於整個燃料電池反應所產生的生成物是水，質子交換膜內用來傳導質子

的機制也是水分子，而且屬於低溫燃料電池的 PEMFC 在低於 100℃ 的工作溫度下進行反應，產生的水分子會以兩相的型態出現，所以電池內水的管理為維持電池工作效能的重要因素。如圖 2.2 所示，在電池內的水分子移動主要為 (1) 陽極流道水蒸汽凝結到陽極電極上；(2) 陽極電極液態水蒸發到陽極流道；(3) 質子交換膜內水分子由於質子的電滲透現象 (electro-osmosis) 移動到陰極內；(4) 因為陰極液態水濃度較高和陰極壓力與陽極壓力差所產生的回擴散現象 (back diffusion)；(5) 陰極電極上水分子蒸發到陰極流道；(6) 陰極流道中水蒸汽凝結到陰極電極上。

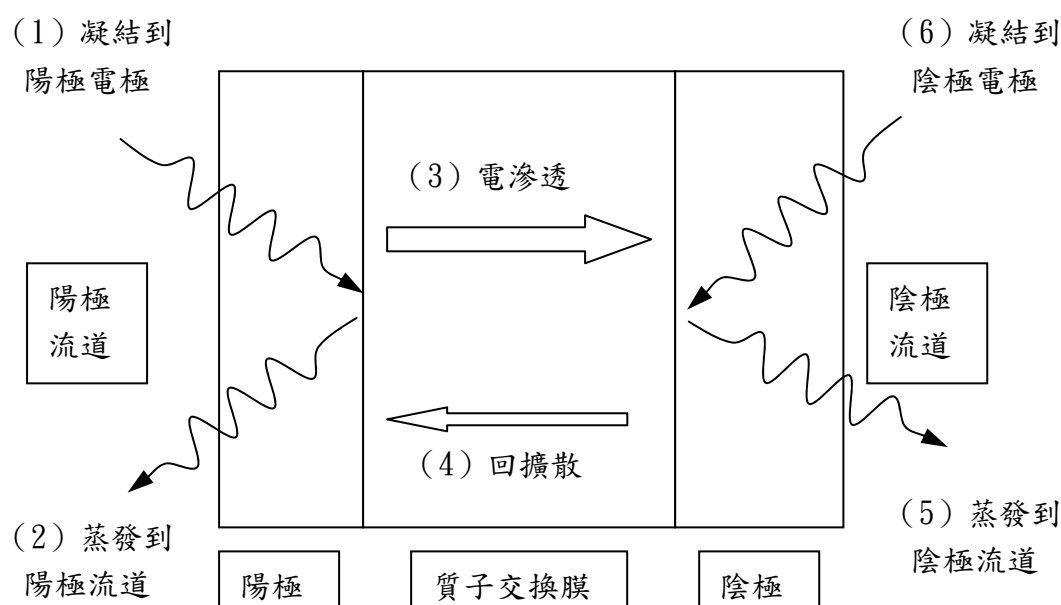


圖 2.2 電池內水分子移動示意圖

電滲現象是指一個質子拖曳著 1~2.5 個水分子移動到陰極的移動現象，而陰極因化學反應產生水分子，在高電流下因為過飽和的水氣而凝結成液態水，靠著比陽極高的液態水濃度和電池設計上常設計的高陰極壓力而造成水分子的回滲。

當電滲現象旺盛，使得質子交換膜上水分子過少，降低傳導質子的能力，電池效能隨之降低，這時候稱之為乾化 (dry out) 現象，可透過增溫且增濕進氣氣體，或是使用另一種不需水分子來作為傳導質子的質子交換膜等方式來改善乾化。

若在高電流下，陰極產生的水殘留在氣體擴散層中，阻塞了反應氣體進入觸媒層的路徑，則稱做電池內的氾濫（flooding）現象，會降低電池的效率，可在氣體擴散層中使用斥水性材質和排水流道設計等方法解決氾濫。

燃料電池的全反應為一放熱反應，在目前電池的最高效率大約 40%~50% 下，換言之產生的廢熱大約佔了一半以上，在電池中若沒有良好的熱移除機制，電池內部溫度就會升高，在高電流的情況下，有可能因為溫度過高而使質子交換膜超過可負荷的溫度而損壞，進而失去功用。所以電池內散熱的系統也是整個電池設計時相當重要的考量。在電池堆中常使用的散熱方法，在雙極板中通常會設計散熱流道提供散熱的流體流過以降低整個電池的溫度；或是降低進口氣體溫度，使電池堆進行反應的時候溫度上升不會過高，損害電池等。

2-2 PEMFC 的熱水流分析文獻回顧

PEMFC 整個電池系統為一多種流體（multi-component）；多相（multi-phase）及多次元（multi-dimension）之流力系統；熱傳與質傳（mass transfer）之電化學反應，發生在不規則幾何形狀多孔性介質中。所以整個電池的分析模擬為一個相當有挑戰性的計算。表 2.1 所示 PEMFC 模擬的文獻裡，早期的工作有 Bernardi and Verbrugge[1] 與 Springer et al.[2]，他們發展的模式可以分析膜電解組（MEA）的一維現象，分析中並未考慮溫度的變化，Fuller and Newman[3]發展了近似二維分析之 PEMFC 模式。Nguyen and White[4]與 Yi and Nguyen[5]發展了二維分析模式，但未考慮氣體於多孔電極之擴散作用，分析中假設電極的厚度可以忽略。Kazim, Liu and Forges [6]針對二維的模式，進行了流道設計對於整個電池效能的評估。Woehr et al. [7] 與 Djilali and Lu [8] 的研究結果顯示溫度梯度在 PEMFC 模擬中的重要性。Baschuk and Li[9]的一維分析模式的結果顯示水氾濫現象的重要性。這些早期發展的模式均採分析解（analytic）的方式，故需要非常多的假設與簡化。

近年來，PEMFC 的分析開始採用計算流體力學（computational fluid dynamics, CFDs）模式。Gurau et al. [10] 發表了完整燃料電池（whole fuel cell）之完全二維分析模式，及考慮燃料及氧化劑兩個氣體通道及膜電極組（MEA）。Um et al. [11] 與 Wang et al. [12] 也發展了相同的模式，但加入

了雙相流 (two-phase flow) 的模擬，在他們的研究中均考慮溫度的變化。T. Jen et al. [13] 針對三維的模式進行模擬，但只考慮單相流體，不考慮溫度的變化。T. Berning et al. [14] 發展了三維模式用 CFD 模式考慮氣體流到中的對流熱傳與質傳，此膜電極組 (MEA) 的電化學反應。T Bering et al. 模式中考慮了多種流體，氣體流道中的對流熱傳與質傳，反應物於多孔電極中的擴散，電化學反應，氫離子在質子交換膜中的遷移，水分子於質子交換膜中的遷移，電子於固體中的遷移，以及電池內的熱傳。S. Mazumder and J.V. Cole [15, 16] 也發展出三維之 PEMFC CFD 模擬模式，分析中考慮了液態水的遷移。

2-3 CFD-ACE+ 流體分析套裝軟體

在過去幾年中，計算流體力學已經被廣泛應用在燃料電池的計算上，其基本上都是利用包括有限體積、有限差分及有限元素等數值方法，求解質量、動量、能量、各反應物成分及電熱能量等守恆方程式。本文所選用的商用軟體為 ESI-CFDRC 公司所發展的 CFD-ACE+ 程式，可對於燃料電池中重要的幾個重要因素作模擬以及分析：(1) 流體在多孔性材質的傳輸現象、(2) 在多孔性材質中的多方向電化反應、(3) 整合質量、化學反應及電流傳遞及 (4) 在高電流密度操作時，所產生水的管理問題等部份。有關於此程式的相關說明請參照 www.cfdrc.com 網頁上的說明或是參閱 ESI-CFDRC2004 程式內 users manuals。

2-4 研究目的

針對燃料電池中目前最關心的效率與問題，進行一個內部模擬，分析模擬出的質量、溫度、液態水分佈和產生的電能。並且在對於電池內部物理參數和邊界條件上作靈敏度的分析，運用模擬的方式得出改善電池效率的方法。並且判斷 CFD-ACE+ 這模擬軟體對於燃料電池內部模擬的正確性。

表 2.1 電池內部模擬分析文獻發展

Bernardi and Verbrugge[1] 1992	分析膜電解組 (MEA) 的一維現象，分析中並未考慮溫度的變化
Springer et al.[2] 1991	
Fuller and Newman[3] 1993	近似二維分析之 PEMFC 模式
Nguyen and White[4] 1993	2D，未考慮氣體於多孔電極之擴散作用，分析中假設電極的厚度可以忽略
Yi and Nguyen[5] 1998	
Kazim, Liu and Forges [6] 1999	2D，針對流場的變化對於電池效能的模擬，不考慮溫度與相變化。
Woehr et al.[7] 1998	研究結果顯示溫度梯度在 PEMFC 模擬中的重要性
Djilali and Lu[8] 2002	
Baschuk and Li[9] 2000	一維分析模式的結果顯示水氾濫現象的重要性
Gurau et al.[10] 1998	完整燃料電池(whole fuel cell)之完全二維分析模式，及考慮燃料及氧化劑兩個氣體通道及膜電極組 (MEA)
Um et al.[11] 2000	2D 完整電池，加入了雙相流 (two-phase flow) 的模擬，研究中均考慮溫度的變化
Wang et al.[12] 2001	
T. Jen et al.[13] 2003	三維模式用 CFD 模式計算電池內質傳，考慮單相，多種流體。
T. Berning et al.[14] 2002	三維模式用 CFD 模式考慮氣體流到中的對流熱傳與質傳，此膜電極組(MEA)的電化學反應。模式中考慮了多種流體，氣體流道中的對流熱傳與質傳，反應物於多孔電極中的擴散，電化學反應，氫離子在質子交換膜中的遷移，水分子於質子交換膜中的遷移，電子於固體中的遷移，以及電池內的熱傳
S. Mazumder and J.V. Cole [15,16] 2002	三維之 PEMFC CFD 模擬模式，分析中考慮了液態水的遷移